第 43 卷　第 1 期
2023 年 2 月

桂 林 电 子 科 技 大 学 学 报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 43，No. 1
Feb. 2023

锂磷氧氮薄膜电解质的制备与结构分析

张　敏[1]，牛亚军[1,2]，张浩昌[1,2]，俞兆喆[1]，田冰冰[2]

（1. 桂林电子科技大学 广西制造系统与先进制造技术重点实验室，广西 桂林　541004；
2. 深圳大学 二维材料光电科技国际合作联合实验室，广东 深圳　518060）

摘　要：锂磷氧氮(LiPON)是薄膜电池应用中最具代表性的薄膜固态电解质，还被用作界面保护层，用以提高电解质与正极、负极的界面稳定性。采用射频磁控溅射方法，以 Li_3PO_4 为溅射靶材，在 N_2 气氛下沉积 LiPON 薄膜固态电解质。通过优化溅射功率、工作压强、基底温度等工艺条件，制备出表面致密、均匀、无缺陷的 LiPON 薄膜。XPS 测试结果表明，薄膜的溅射过程是一种反应式溅射，N 取代 Li_3PO_4 结构中的桥氧键(—O—)与非桥氧键(═O)，形成氮三配位键 N_t(—N<)和氮双配键 N_d(═N—)，构成网状结构的 LiPON 薄膜。测得 LiPON 薄膜固态电解质的室温离子电导率为 7×10^{-7} S·cm^{-1}，电子电导率为 4.8×10^{-13} S·cm^{-1}。LiPON 薄膜固态电解质致密的形貌和稳定的电化学性能使得 LiPON 在薄膜电池及固态电池界面改性中的应用具有显著优势。

关键词：LiPON；薄膜固态电解质；射频磁控溅射；工艺优化；薄膜电池

中图分类号：O754　　　**文献标志码**：A　　　**文章编号**：1673-808X(2023)01-0063-06

Preparation and structural analysis of lithium phosphorus oxynitrogen thin film electrolyte

ZHANG Min[1]，NIU Yajun[1,2]，ZHANG Haochang[1,2]，YU Zhaozhe[1]，TIAN Bingbing[2]

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering，Guilin University of Electronic Technology，Guilin 541004，China；
2. International Collaborative Laboratory of 2D Materials for Optoelectronics Science and Technology of Ministry of Education，Shenzhen University，Shenzhen 518060，China)

Abstract：Lithium phosphorus oxynitride (LiPON) is the most representative thin-film solid-state electrolyte for the applications of thin-film battery. It is also used as an interfacial protective layer to improve the interfacial stability of the electrolyte with the positive and negative electrodes. The radio frequency magnetron sputtering was used to deposit Li_3PO_4 as the sputtering target，and the solid electrolyte of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) thin film was deposited under nitrogen atmosphere. By optimizing the sputtering power，working pressure，substrate temperature and other process conditions，the LiPON thin film with dense，uniform and defect-free surfaces was prepared. The XPS indicates that the sputtering process of the thin film is a reactive sputtering process，and N replaced the bridge oxygen bond (—O—) and non-bridge oxygen bond (═O) in the Li_3PO_4 structure to reconstitute nitrogen three-coordinate bond N_t(—N<) and nitrogen double-coordinate bond N_d(═N—) to form a LiPON film with a network structure. The room temperature ionic conductivity of the LiPON thin film solid electrolyte was measured to be 7×10^{-7} S·cm^{-1}，and the electronic conductivity was 4.8×10^{-13} S·cm^{-1}. The dense morphology and stable electrochemical performance of LiPON thin-film solid-state electrolytes have significant advantages for the application of LiPON in thin-film batteries and interfacial modification of solid-state batteries.

Key words：LiPON；thin film solid electrolyte；RF magnetron sputtering；process optimization；thin film battery

收稿日期：2022-02-10
基金项目：国家自然科学基金(21805055)；广西自然科学基金(2019JJA120043，2020GXNSFAA159059)
通信作者：俞兆喆(1984—)，男，副教授，博士，研究方向为锂离子电池及其关键材料。E-mail：yuzhaozhe@guet.edu.cn
引文格式：张敏，牛亚军，张浩昌，等. 锂磷氧氮薄膜电解质的制备与结构分析[J]. 桂林电子科技大学学报，2023，43(1)：63-68.

全固态薄膜锂(Li)电池作为一种微型可充电 Li 离子电池，广泛应用于微型存储器、微芯片、无线传感器、可植入式医疗器件等领域[1-2]。薄膜电解质材料是全固态薄膜 Li 电池的关键组成部分。美国橡树岭国家实验室于上世纪 90 年代开发了一种非晶结构的薄膜固态电解质材料——LiPON[3]。LiPON 具有宽的电化学窗口(0～5 V)[4]、合适的离子电导率(～10^{-6} S•cm^{-1})[5] 和低的电子电导率(～10^{-14} S•cm^{-1})[6]，化学式为 $Li_xPO_yN_z$，$x=2y+3z-5$，其中 N 含量为 0.1～1.3[7]。LiPON 薄膜是目前薄膜电池领域比较常用的薄膜固态电解质，诸如 Li/LiPON/$LiCoO_2$，Li/LiPON/$LiMn_2O_4$ 和 Li/LiPON/$Li_x(Ni_yMn_{2-y})O_4$ 等皆是基于 LiPON 薄膜电解质的全固态薄膜 Li 离子电池[8-9]。LiPON 薄膜与 Li 金属负极及多种正极材料均表现出优异的界面兼容性。Li 等[9]的研究结果表明，LiPON 与锂金属负极、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正极相结合，可在超过 10 000 次的循环中表现出高达 90%的容量保持率。得益于 LiPON 薄膜电解质极低的电子电导率，LiPON 匹配 Li 金属负极能够在高达 10 mA•cm^{-2}的临界电流密度下循环数千次而不产生锂枝晶[10]。

制备 LiPON 薄膜电解质最常用的方式是射频磁控溅射，薄膜的生长过程是一种反应式沉积。未掺杂 N 的 Li_3PO_4 呈四面体结构，其在惰性气氛下沉积得到的薄膜离子电导率低于 10^{-8} S•cm^{-1}。在 N_2 气氛沉积过程中，N 元素破坏了 Li_3PO_4 结构中的—O—和═O，组成 N_t 和 N_d，N 元素的掺入增加了薄膜中的交联结构，促进了 Li 离子的迁移[11-12]。研究表明[13]，在通过磁控溅射沉积得到的 LiPON 薄膜中，N 元素主要以 N_d 形式存在，增加薄膜中 N_t 成分，更有利于 Li 离子的传输。因此，提高 LiPON 薄膜电解质离子电导率的关键在于增加薄膜中的 N 含量。尽管也有研究者提出了原子层沉积(ALD)、离子束沉积(IBAD)、等离子辅助气相沉积(PA-DVD)等[4,14-15]制备方法，以提高 LiPON 薄膜的性能，但是此类方法成本高，薄膜沉积效率低，并不利于薄膜的大规模制备，且薄膜粗糙，难以在薄膜电池领域及界面修饰方面推广应用。

鉴于此，采用磁控溅射方法，通过调控 LiPON 薄膜沉积的工艺参数、优化溅射功率和基底温度，制备出表面致密、无缺陷且厚度均匀的 LiPON 薄膜电解质，并对其结构和电化学性能进行分析。

1 实验部分

1.1 试样制备

使用 HAOT-CQ300 三源磁控蒸发镀膜设备，以 Li_3PO_4(纯度为 99.99%)陶瓷靶为溅射靶材，高纯 N_2(纯度为 99.99%)为溅射气氛，采用射频磁控溅射的方式，在石英玻璃基底沉积 LiPON 薄膜电解质。真空度为 10^{-4} Pa，工作压强为 0.5～1 Pa，靶基距为 8～10 cm，薄膜沉积功率为 100～160 W，基底温度为 25～300 ℃。采用直流磁控溅射方式，将 LiPON 薄膜电解质两侧沉积的 Ag 电极作为阻塞电极，构成 Ag/LiPON/Ag 三明治结构，并进行性能测试。其中以高纯 Ag 靶(纯度为 99.99%)作为溅射靶材，高纯 Ar(纯度为 99.99%)作为溅射气体，Ag 电极的沉积功率为 50 W。依次用丙酮、去离子水、异丙醇超声清洗的方式对基底进行清洗。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射(XRD)分析 LiPON 薄膜电解质的微观结构。采用配备能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM，TESCAN-MIRA3，中国上海)对 LiPON 薄膜电解质表面、断面的形貌和元素分布进行表征。通过 X 射线光电子能谱(XPS，PHI5000 Versa Probe III)分析 LiPON 薄膜电解质的化学组成。

1.3 性能测试

使用电化学工作站(IVIUM nSTAT)对 LiPON 薄膜电解质进行交流阻抗谱(EIS)测试，扫描频率范围为 1～10^6 Hz，振幅为 200 mV。LiPON 薄膜电解质的电流-时间曲线采用计时电流法测量，施加的恒电压为 5 V，极化时间为 3 600 s。

2 结果与讨论

2.1 LiPON 薄膜电解质的结构和形貌特征

图 1 为 Li_3PO_4 陶瓷靶材在优选工艺参数下制备的 LiPON 薄膜电解质的 XRD 谱图。由图 1 可知，LiPON 薄膜除了有一个较宽的峰，无明显特征峰，表明制备的 LiPON 薄膜电解质是无定型结构[16-17]。在溅射功率 160 W、工作压强 0.7 Pa、靶基距 8 cm、基底温度 100 ℃的工艺条件下，制备的 LiPON 薄膜表面的 SEM 图和对应的 EDS 元素分布图如图 2 所示。从图 2 可看出，在此工艺条件下制备的 LiPON 薄膜表面光滑、致密、无缺陷，且 P，O，N 元素

均匀分布。

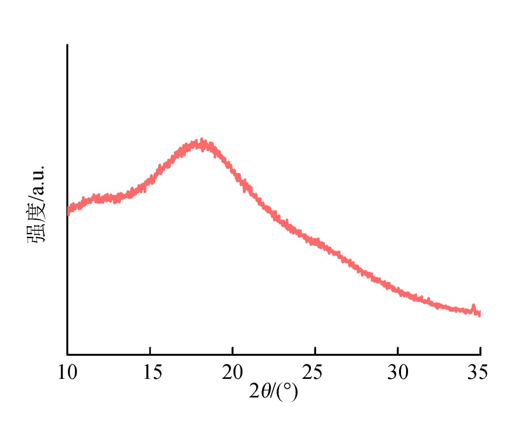
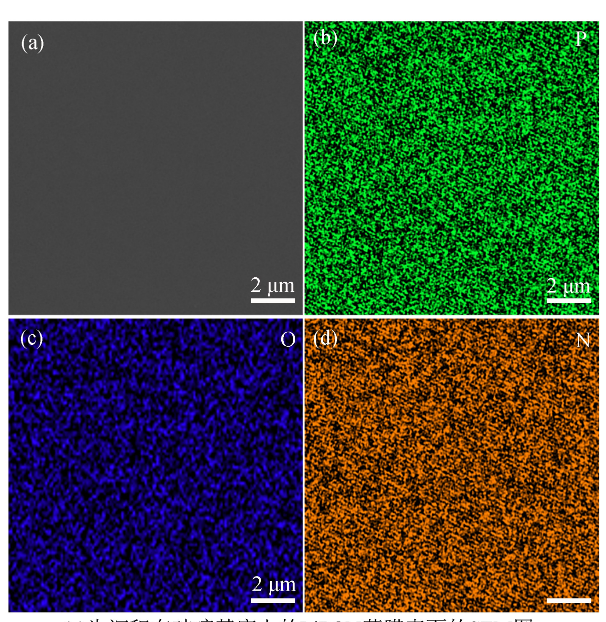


图 1　LiPON 薄膜的 XRD 图

为检验 LiPON 薄膜电解质厚度的均匀程度,对沉积在玻璃基底上的 LiPON 薄膜的断面进行 SEM 表征,结果如图 3 所示。LiPON 薄膜无晶界且厚度非常均匀,这与能谱扫描得到的元素分布高度吻合。LiPON 薄膜的形貌结果表明,通过优化工艺条件,在 100 ℃的基底温度下沉积的 LiPON 薄膜电解质具有优异的成膜质量,这对 LiPON 薄膜电解质在全固态薄膜锂电池中的应用具有重要作用。



(a)为沉积在玻璃基底上的LiPON薄膜表面的SEM图,
(b)、(c)、(d)分别为P、N、O对应EDS分布图。

图 2　薄膜表面 SEM 及对应 EDS 元素分布

(a)、(b)、(c) 分别为LiPON薄膜的SEM图, (d)、(e)、(f) 分别对应(c)图的EDS元素分布图。

图 3　膜的断面 SEM 及 EDS 元素分布

2.2 LiPON 薄膜电解质的化学结构

图 4 为 LiPON 薄膜电解质的 XPS 全谱，结合能范围从 1 200 eV 到 0 eV，图中包含 Li，P，O，N，C 元素的特征峰，其中 C 元素的存在是由于 LiPON 薄膜在转移及表征过程中 C 污染所致，N 1s 特征峰的出现表明在反应沉积的过程中 N 元素掺入了薄膜中。LiPON 薄膜 Li 1s，P 2p，O 1 s，N 1s 峰的拟合参数如表 1 所示。图 5 为 LiPON 薄膜电解质 Li，P，O，N 四种元素的 XPS 精细谱，由图 5(a)可见，Li 1s 为单峰，结合能为 55.37 eV。P 2p 峰可拟合为 2 个峰(图 5(b))，结合能分别为 133.3、134.2 eV，分别属于 PO_4^{3-}、P—O—P[18]。如图 5(c)所示，O 1s 为三峰[19]，分别对应位于 533.0、531.3 eV 的 P—O—P 和 P═O 双键，以及位于 531.7 eV 的 Li^+…O—P。由图 5(d)可知，N 1s 的峰在 398.9、397.3 eV 处显示为 2 个峰，分别对应于 N_t，N_d[20]，配位结构示意图如图 6 所示。Li_3PO_4 在 N_2 气氛下沉积，N 的掺入替换 Li_3PO_4 结构中的—O—和═O，重新组成 N_t 和 N_d，最终形成网状结构的 LiPON。XPS 测试结果表明，制备的薄膜符合 LiPON 的结构特征。

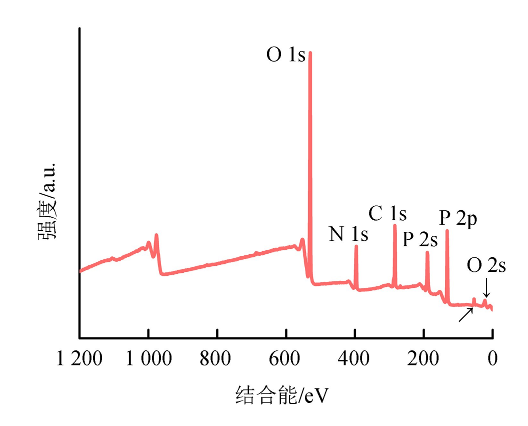
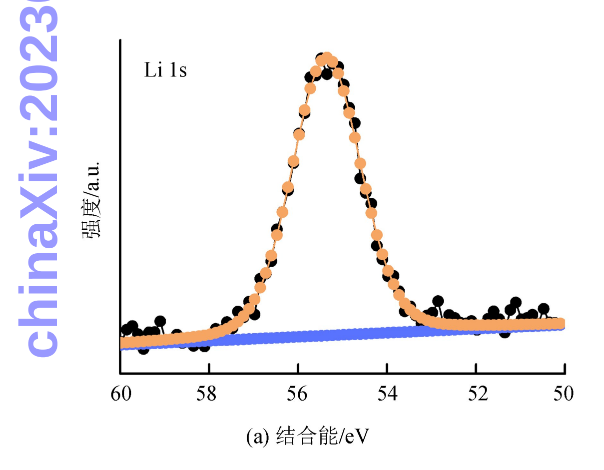
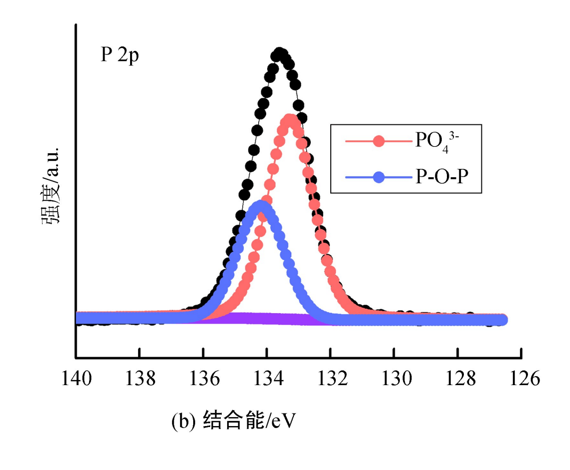


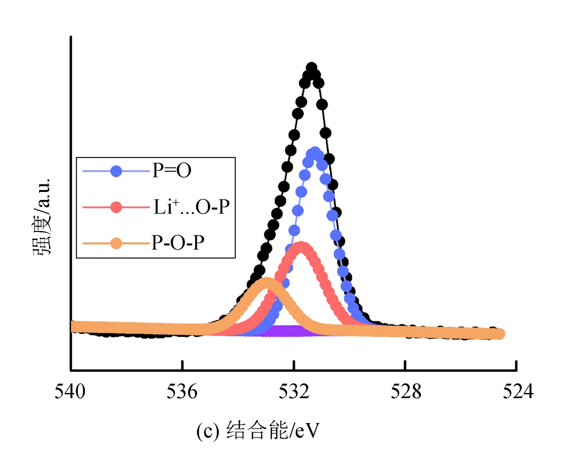
图 4　LiPON 薄膜的 XPS 全谱

2.3 LiPON 薄膜的电化学性能测试

离子电导率、电子电导率是 LiPON 薄膜电解质重要的性能指标。LiPON 薄膜的阻抗谱遵循典型的阻抗特征，与文献[21]报道相符。如图 7(a)所示，LiPON 薄膜的阻抗谱由一个半圆和斜线组成。构建了







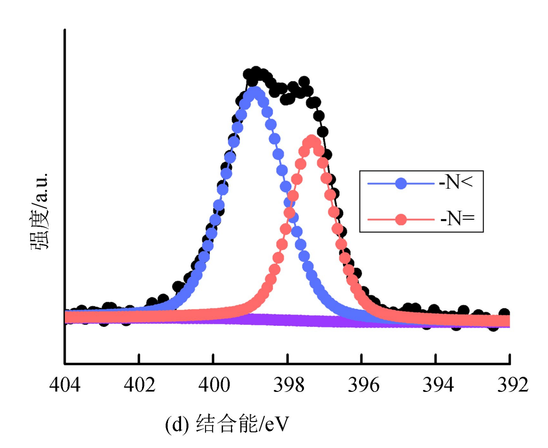


图 5　LiPON 薄膜的 Li 1s(a)，P 2p(b)，O 1s(c)，N 1s(d)的 XPS 精细图谱

表 1　LiPON 薄膜 Li 1s，P 2p，O 1s，N 1s 峰的拟合参数

Peak	Position/eV	Area	FWHM/eV
Li 1s	55.37	1 509.0	1.83
PO_4^{3-}	133.30	10 829.5	1.71
P—0—P	134.20	5 631.60	1.74
P═O	531.30	18 331.7	1.60
Li^+…O—P+	531.70	10 164.1	1.90
P—0—P	533.00	5 473.4	1.78
—N═	397.30	3 594.9	1.42
—N<	398.9	5 879.00	1.93

由(R_s)($R_b CPE_b$)($R_{int} CPE_{int}$)组成的拟合等效电路模型，其中 R 为阻抗，CPE 为相元件。R_s 为接触电阻和导线电阻，半圆对应于 $R_b CPE_b$，代表 LiPON 薄膜的阻抗值，斜线对应于 $R_{int} CPE_{int}$，代表 LiPON 薄膜与阻塞电极(Ag)之间的界面扩散阻抗。LiPON 薄膜的离子电导率可通过

$$\sigma = \frac{L}{R} \qquad (1)$$

计算。其中：L 为 LiPON 薄膜的厚度，由 SEM 图可

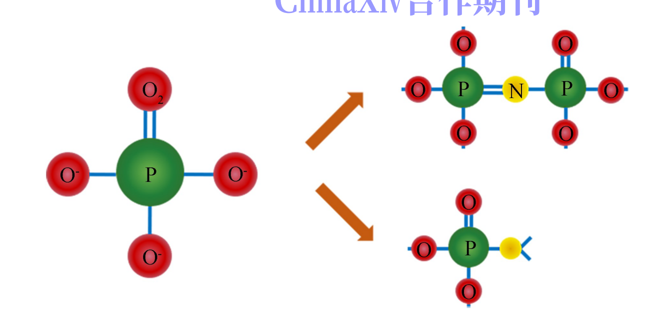
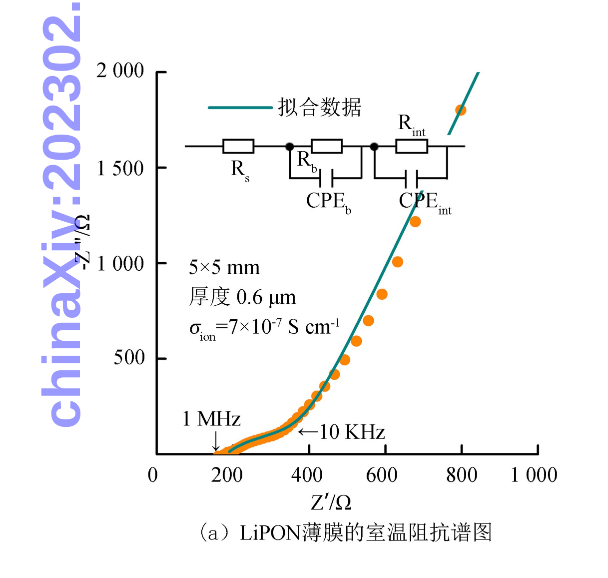


图 6　N_d 和 N_t 形成示意图

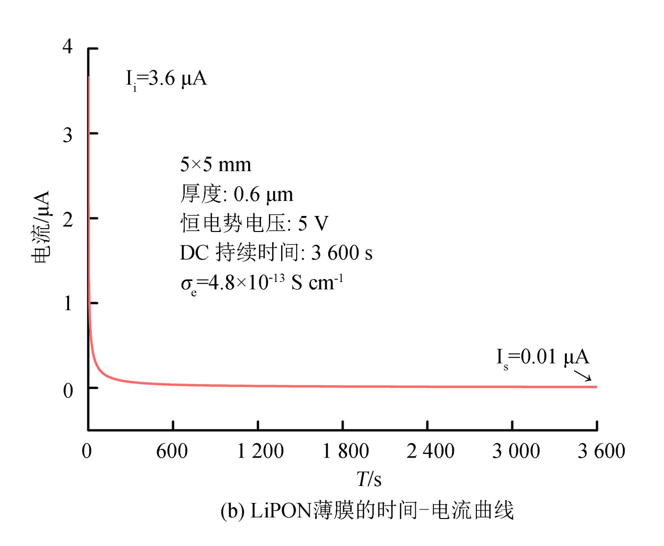
知厚度约为 0.6 μm；R 是薄膜的交流阻抗；S 是阻塞 Ag 电极的面积，为 0.25 cm^2。计算得到 LiPON 薄膜的室温离子电导率为 7×10^{-7} S•cm^{-1}。由 Ag/LiPON/Ag 结构测得 LiPON 薄膜的时间-电流曲线，如图 7(b)所示。电子电导率通过

$$\sigma_e = \frac{I_{ss} L}{V_{bias} S} \qquad (2)$$

计算。其中：V_{bias} 为施加的恒定电压；I_{ss} 为稳态电流。可得 LiPON 薄膜电解质的电子电导率为 4.8×10^{-13} S•cm^{-1}。



(a) LiPON薄膜的室温阻抗谱图



(b) LiPON薄膜的时间-电流曲线

图 7　由 Ag/LiPON/Ag 结构测得 LiPON 薄膜的室温阻抗谱图及时间-电流曲线

3　结束语

采用射频磁控溅射的方式制备 LiPON 薄膜固态电解质。实验结果表明，制备的 LiPON 薄膜固态电解质是一种非晶结构；在溅射功率 160 W、工作压强 0.7 Pa、靶基距 8 cm、基底温度 100 ℃的工艺参数下，沉积的 LiPON 薄膜表面致密、均匀、无缺陷。XPS 测试结果表明，N 掺入 Li_3PO_4 结构中，形成 N_t 和 N_d，成功地制备了 LiPON 薄膜。LiPON 薄膜固态电解质的室温离子电导率为 7×10^{-7} S•cm^{-1}，电子电导率为 4.8×10^{-13} S•cm^{-1}。

参考文献：

[1] GLENNEBERG J，ANDRE F，BARDENHAGEN I，et al. A concept for direct deposition of thin film batteries on flexible polymer substrate[J]. Journal of Power Sources，2016，324：722-728.

[2] JULIEN C M，MAUGER A，HUSSAIN O M. Sputtered $LiCoO_2$ cathode materials for all-solid-state thin-film lithium microbatteries[J]. Materials (Basel)，2019，12(17)：2687.

[3] SCHWOBEL A, HAUSBRAND R, JAEGERMANN W. Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission[J]. Solid State Ionics, 2015, 273: 51-54.

[4] KIM Y G, WADLEY H N G. The influence of the nitrogen-ion flux on structure and ionic conductivity of vapor deposited lithium phosphorus oxynitride films[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(3): 1371-1377.

[5] HAMEDI JOUYBARI Y, BERKEMEIER F, SCHAFER A, et al. The influence of sputter conditions on the properties of LiPON and its interfaces[J]. Journal of Power Sources, 2018, 394: 160-169.

[6] PUT B, VEREECKEN P M, MEERSSCHAUT J, et al. Electrical characterization of ultrathin RF-sputtered LiPON layers for nanoscale batteries[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8(11): 7060-7069.

[7] CHERKASHININ G, YU Z H, EILHARDT R, et al. The effect of interfacial charge distribution on chemical compatibility and stability of the high voltage electrodes ($LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$)/solid electrolyte (LiPON) interface[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(12): 2000276.

[8] DUDNEY N J, BATES J B, ZUHR R A, et al. Nanocrystalline Li_xMn_2-yO_4 cathodes for solid-state thin-film rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(7): 2455-2464.

[9] LI Juchuan, MA Cheng, CHI Miaofang, et al. Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(4): 1401-1408.

[10] HOOD Z D, CHEN Xi, SACCI R L, et al. Elucidating interfacial stability between lithium metal anode and li phosphorus oxynitride via in situ electron microscopy[J]. Nano Letters, 2021, 21(1): 151-157.

[11] FLEUTOT B, PECQUENARD B, MARTINEZ H, et al. Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance[J]. Solid State Ionics, 2011, 186(1): 29-36.

[12] LACIVITA V, ARTRITH N, CEDER G. Structural and compositional factors that control the li-ion conductivity in LiPON electrolytes[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(20): 7077-7090.

[13] CHRISTIANSEN A S, STAMATE E, THYDEN K, et al. Plasma properties during magnetron sputtering of lithium phosphorous oxynitride thin films[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273(1): 863-872.

[14] NISULA M, SHINDO Y, KOGA H, et al. Atomic layer deposition of lithium phosphorus oxynitride[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(20): 6987-6993.

[15] LI Guozhen, LI Minsi, DONG Lei, et al. The influence of change in structural characteristics induced by beam current on mechanical properties of LiPON solid-state electrolyte films[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(28): 16103-16109.

[16] ZHANG X Y, TEMECHE E, LAINE R M. Design, synthesis, and characterization of polymer precursors to Li_xPON and Li_xSiPON glasses: materials that enable all-solid-state batteries (ASBs)[J]. Macromolecules, 2020, 53(7): 2702-2712.

[17] SU Y R, FALGENHAUER J, POLITY A, et al. LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering[J]. Solid State Ionics, 2015, 282: 63-69.

[18] KO J, YOON Y S. Influence of process conditions on structural and electrochemical properties of lithium phosphorus oxynitride thin films[J]. Ceramics International, 2020, 46(13): 20623-20632.

[19] CARRILLO SOLANO M A, DUSSAUZE M, VINATIER P, et al. Phosphate structure and lithium environments in lithium phosphorus oxynitride amorphous thin films[J]. Ionics, 2015, 22: 471-481.

[20] MANI P D, SARAF S, SINGH V, et al. Ionic conductivity of bias sputtered lithium phosphorus oxy-nitride thin films[J]. Solid State Ionics, 2016, 287: 48-59.

[21] WANG Chunhua, BAI Guoliang, YANG Yifu, et al. Dendrite-free all-solid-state lithium batteries with lithium phosphorous oxynitride-modified lithium metal anode and composite solid electrolytes[J]. Nano Research, 2019, 12: 217-223.

实习编辑：高波